



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 48 870 A1 2004.04.29

(12)

## Offenlegungsschrift

RECEIVED

(21) Aktenzeichen: 102 48 870.3  
(22) Anmeldetag: 18.10.2002  
(43) Offenlegungstag: 29.04.2004

MAY 19 2005

(51) Int Cl.: G07D 7/00

(71) Anmelder:

Giesecke & Devrient GmbH, 81677 München, DE

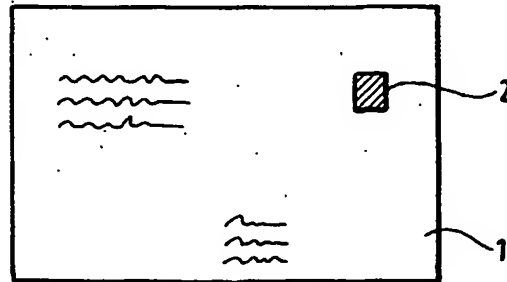
GENERAL ELECTRIC (72) Erfinder:

Sänger, Dirk, Dr., 66589 Merchweiler, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Echtheitsprüfungsverfahren

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Prüfung eines Echtheitsmerkmals (2), welches mit einem Gegenstand (1, 3) zu Sicherungszwecken verbunden ist, vorgeschlagen. Das Echtheitsmerkmal (2) umfasst eine Substanz, vorzugsweise nanoskalige Metall- oder Metalloxidpartikel, die mittels elektromagnetischer Strahlung erwärmt werden. Anschließend wird die thermische Emissionsstrahlung erfasst und daraus das Emissionsspektrum und/oder die Relaxationszeit ermittelt und zur Überprüfung der Echtheit des Gegenstandes (1, 3) ausgewertet.



BEST AVAILABLE COPY

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Prüfung eines Echtheitsmerkmals, welches zu Sicherungszwecken mit einem Gegenstand verbunden ist.

[0002] Verschiedenste Güter des täglichen Lebens sind mit Sicherheitselementen ausgestattet, welche charakteristische Merkmale besitzen, die zur Bestimmung der Echtheit der Sicherheitselemente und damit zur Unterscheidung der Güter von nachgeahmten oder veränderten Gütern dienen. Dazu zählen beispielsweise alle Arten von Wertdokumenten, wie Banknoten, Schecks, Ausweiskarten, Kreditkarten, Fahrkarten und Eintrittskarten, um nur einige zu nennen. Sicherungsbedarf besteht aber auch im Zusammenhang mit hochwertigen Produkten, wie CDs, Büchern und dergleichen, die entweder selbst oder auf ihren Verpackungen Sicherheitsetiketten, - aufdrucke oder - anhänger tragen.

[0003] Ein weiteres Anwendungsgebiet besteht bei Pfandmarken, beispielsweise für Getränkebehälter wie Dosen. Beispielsweise können die Pfandhöhe, der Pfandschuldner oder andere Informationen in Pfandmarkenkennungen verborgen sein, so dass die eindeutige Identifizierung der Pfandmarke einschließlich ihrer Echtheitsbestimmung für denjenigen, der die Pfandmarke entgegennimmt und gegen das Pfand eintauscht, von Bedeutung ist.

[0004] Zur Sicherung und Identifizierung von Gegenständen sind bereits verschiedenste Maßnahmen vorgeschlagen worden. Es ist beispielsweise allgemein bekannt, ein Sicherheitselement mit lumineszierenden Stoffen auszustatten, die also entweder phosphoreszieren, d.h. im Dunkeln nachleuchten, fluoreszieren, d.h. bei Bestrahlung mit einer Anstrahlung einer bestimmten Wellenlänge mit einer anderen Wellenlänge emittieren. Das Spektrum der Emissionsstrahlung abhängig vom Spektrum der Anregungsstrahlung kann dann als Kriterium dienen.

Ein weiteres Beispiel für ein Sicherheitsmerkmal ist die Markierung eines Substrats mit einer Anstrahlung mittels einer Tinte, die Licht in einem Wellenlängenbereich absorbiert, wie zum Beispiel (EP 0 681 012 A1). Durch Bestrahlung und Messen der Absorption lässt sich die Markierung identifizieren. Eignet sich eine Mischung aus Nanopartikeln, die unter anderem auch Eisenoxid-Partikel enthält, so dass der Durchmesser der Mischung liegt im Bereich von insbesondere 0,1 bis 0,5 µm.

Im infraroten Bereich, so genannte Infrarotstrahlung, auch besondere optische Eigenschaften, wenn die Nanopartikel in der Lage sind, das sichtbare Licht zu streuen, so dass sich im infraroten Bereich ergibt sich

beispielsweise eine Farbverschiebung bei Betrachtung im Auflicht und im Durchlicht oder bei Betrachtung in spiegelnder Reflexion und diffuser Reflexion. Die Nanopartikel können in einer Polymerschicht als äußere Schicht auf Sicherheitsdokumenten, wie Banknoten und anderen Wertdokumenten, aufgetragen werden. Ähnliche Effekte lassen sich auch mit aus lumineszierenden Substanzen gewonnenen Nanopartikeln erzielen.

[0007] Ein wiederum ganz anderer Weg zur Echtheitsbestimmung wird in der WO 95/06778 vorgeschlagen, bei der ein Metall oder eine Metalllegierung in Drahtform, insbesondere als Gitter, in ein Wertdokument eingelagert wird. Das Wertdokument wird mittels eines Mikrowellensystems oder einer anderen geeigneten Wärmequelle auf eine exakte Temperatur erwärmt, und anschließend wird mittels einer IR-Kamera oder eines anderen geeigneten IR-Sensors ein Wärmebild aufgenommen. Das aufgenommene, material- und temperaturspezifische Wärmebild wird dann mit einem gespeicherten Referenzwärmebild verglichen.

[0008] Es gibt unzählige weitere Maßnahmen für die Echtheitsprüfung, deren Nennung hier den Rahmen sprengen würde.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur Prüfung von Echtheitsmerkmalen vorzuschlagen.

[0010] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des unabhängigen Patentanspruchs gelöst. In davon abhängigen Ansprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung angegeben.

[0011] Demnach wird zur Echtheitsprüfung eine organische oder vorzugsweise anorganische Substanz verwendet, die mittels einer geeigneten Anregungsstrahlung dazu veranlasst wird, thermische Strahlung zu emittieren. Die thermische Emissionsstrahlung wird ermittelt und ausgewertet und bildet eine Art „Fingerabdruck“ für die betreffende Substanz.

[0012] Die Anregungsstrahlung dient dazu, die Substanz zu erwärmen, damit sie als Reaktion darauf ihr thermisches Emissionsspektrum verändert. Als Anregungsstrahlung wird daher vorzugsweise eine Strahlung gewählt, für die die Substanz ein besonderes Absorptionsvermögen besitzt. Die Wahl der Anregungsstrahlung und die Wahl der Substanz bedingen sich somit gegenseitig. Nach erfolgter Anregung kühlt die Substanz durch die Emission der thermischen Strahlung und durch Wärmeableitung in die Umgebung der Substanz ab. Dadurch verringert sich die Intensität der emittierten Strahlung mit der Zeit.

[0013] Thermische Emissionsstrahlung liegt bei niedrigen bis mittleren Temperaturen im mittleren bis fernen IR-Bereich, so dass die Ermittlung und Analyse der Emissionsstrahlung in diesem Wellenlängenbereich vorgenommen wird. Thermische Strahlung ist genau wie die Strahlung des sichtbaren und unsichtbaren Lichts eine elektromagnetische Strahlung. Im IR-Bereich können sich daher emittierte thermi-

BEST AVAILABLE COPY

sche Strahlung und reflektierte Lichtstrahlung überlagern. Deshalb wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Substanzen bevorzugt, die im IR-Bereich ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum besitzen und jedenfalls im analysierten thermischen Emissionswellenlängenbereich möglichst vollständig absorbieren.

[0014] Falls jedoch die Substanz im analysierten thermischen Emissionswellenlängenbereich zumindest teilweise reflektierend ist und falls die Prüfung bei gleichzeitig einfallender IR-Strahlung erfolgt, z.B. weil als Anregungsstrahlung IR-Strahlung eingesetzt wird oder weil bei Umgebungslicht gemessen wird, bietet es sich an, die Differenz der von dem Messobjekt ausgehenden, d.h. emittierten und/oder reflektierten IR-Strahlung zeitlich vor der Anregung und zeitlich nach der Anregung zu bestimmen, um daraus die thermische Emissionsstrahlung zu erhalten.

[0015] Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird die spektrale Zusammensetzung der emittierten Strahlung bestimmt. Deren Spektrum kann beispielsweise mit gespeicherten Referenzemissionsspektren auf Übereinstimmung geprüft werden. Es ist auch möglich, die zeitliche Änderung des Emissionsspektrums zu ermitteln. Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird die Intensität der emittierten thermischen Strahlung in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich gemessen und deren Abklingverhalten bzw. Relaxationszeit als Unterscheidungs- und Identifikationskriterium herangezogen.

[0016] Als IR-Detektoren zur Messung der emittierten Strahlung eignen sich übliche Photodioden, beispielsweise auf Basis von PbS, InAs oder InSb. Die erfindungsgemäße Methode ist daher kein bildgebendes Verfahren, bei denen die Ortsabhängigkeit einer Emission bestimmt wird.

[0017] Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Echtheitsprüfung auch auf Distanz > 1 cm erfolgen kann. Das Prüfungsverfahren eignet sich daher beispielsweise besonders zur Erfassung von Pfandmarken, die mit dem zu sichernden Gut, z.B. Dosen oder Flaschen, fest verbunden sind und nicht immer im gleichen Abstand am IR-Detektor vorbeigeführt werden. Denn der „Fingerabdruck“ der thermischen Emissionsstrahlung ändert sich durch den Messabstand nicht.

[0018] Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Prüfung auch in Anwesenheit von Fremdlicht erfolgen kann. Der Anwendungsbereich des Verfahrens ist dadurch nahezu unbegrenzt. Das erfindungsgemäße Prüfungsverfahren kann daher beispielsweise auch ohne weitere Umstände in Kasenbereichen des Einzelhandels erfolgen.

[0019] Vorzugsweise wird eine optisch transparente Substanz verwendet, damit sie als Echtheitsmerkmal nicht auffällt. Mit einer solchen Substanz lassen sich unsichtbare, maschinenlesbare Informationen darstellen, z.B. Informationen in Form eines unsichtbaren Balkencodes zur individuellen Produktidentifizierung.

Die Anregungsstrahlung für solche Substanzen liegt dementsprechend im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich. Optisch transparente Absorbermaterialien mit Absorptionsmaxima im IR-Bereich, UV-Bereich oder Mikrowellenbereich sind daher besonders zur Verwendung geeignet. Besonders geeignete Substanzen sind beispielsweise dotierte Halbleiter und Metalloxide.

[0020] Außer den bereits erwähnten Metalloxiden werden als Nachweissubstanz bevorzugt auch edle Metalle verwendet, weil diese Materialien sich durch eine besonders große Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen auszeichnen, insbesondere durch ihre Licht-, Temperatur- und chemische Beständigkeit. Unter den edlen Metallen werden Gold- und Silberkolloide bevorzugt.

[0021] Vorzugsweise liegen die Substanzen als Partikel mit einer Größe von < 1 µm vor. Diese Partikelgröße ist visuell nicht mehr erfassbar und lässt sich gut in Druckfarben, Lacken und anderen Beschichtungsmaterialien dispergieren oder in Kunststoffolien und dergleichen einbringen. Sie lassen sich daher mit allen üblichen Druckverfahren auf Papier- und Kunststoffsubstrate aufdrucken oder in Kunststoffprodukte, wie Chipkarten und dergleichen, integrieren.

[0022] Besonders bevorzugt werden nanoskalige Partikel, deren lineare Dimension kleiner als 100 nm ist. Bei näherungsweise kugelförmiger Gestalt der Partikel wird unter linearer Dimension ihr mittlerer Durchmesser verstanden. Die lineare Dimension liegt vorzugsweise im Bereich von 1 nm bis 50 nm. Nanoskalige Partikel unterscheiden sich von Partikeln im Mikrometerbereich sowohl in ihrem Absorptionsspektrum als auch in ihrem Emissionsspektrum. Bei nanoskaligen Metallen sowie n- und p-dotierten Halbleitern treten so genannte „Coulomb-Blockaden“ auf. D.h., die Partikel sind so klein, dass aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen kein Strom fließt. Erst bei Einbringung von Energien im Mikrowellenbereich, optischen Bereich oder UV-Bereich erhält man für diese Partikel eine optische Leitfähigkeit, in der also Strahlung absorbiert und entsprechende Strahlungsenergie aufgenommen wird, aufgrund welcher sich die Partikel auch erwärmen.

[0023] Das individuelle Absorptionsspektrum und thermische Emissionsspektrum metallischer Nanopartikel sowie n- und p-dotierter Halbleiter-Nanopartikel ändert sich nicht nur mit der Partikelgröße, sondern auch mit der Partikelkonzentration. Für Isolatoren und undotierte Halbleiter ändert sich das Absorptionsspektrum und thermische Emissionsspektrum zwar nicht mit der Partikelkonzentration, aber jedenfalls abhängig von der Partikelgröße. Je nach Art der eingesetzten nanoskaligen Partikel lassen sich daher beide Einflussgrößen – Partikelkonzentration und Partikelgröße – zumindest aber der Einfluss der Partikelgröße als Echtheitsmerkmal ausnutzen, indem das thermische Emissionsspektrum ermittelt, analysiert und gegebenenfalls mit Referenzspektren ver-

glichen wird.

[0024] Eine weitere Besonderheit besteht darin, dass sich auch die Relaxationszeit der Nanopartikel abhängig von der mittleren Partikelgröße ändert. Je kleiner die lineare Dimension der Nanopartikel ist, desto schneller klingt die thermische Emissionsstrahlung ab. Dieses charakteristische Abklingverhalten stellt daher ein weiteres verwendbares Echtheitsmerkmal dar.

[0025] Die Anregung der Substanz erfolgt vorzugsweise gepulst, z.B. mittels einer Laserdiode oder eines gechopped Lasers oder Mikrowellengenerators. Die Puls- bzw. Chopperfrequenz kann unter 1 kHz liegen oder bis zu mehreren kHz betragen. Gemessen wird dann das dadurch hervorgerufene thermische Emissionsspektrum, insbesondere dessen Abklingverhalten. Mittels Look-In-Messtechnik bzw. Auswertungssoftware werden nur die mit der entsprechenden Frequenz auftretenden Signalanteile verstärkt und/oder herausgefiltert. Der störende Einfluss von Streu- und Umgebungslicht kann dadurch eliminiert werden.

[0026] Die Herstellung von Nanopartikeln ist bekannt und wird beispielsweise in „C. Feldmann, Preparation of Nanoscale Pigment Particles, Adv. Materials, 13, 2001, 1301–1303“ beschrieben, aber auch in den Druckschriften DE 197 49 082 A1 und DE 198 46 096 A1 im Zusammenhang mit der Herstellung von Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten. Diese sind mit der vorliegenden Erfindung verwendbar, beispielsweise um Sicherheitsdrucke herzustellen.

[0027] Anstatt die Partikel in Tinten oder andere Beschichtungsmaterialien zu mischen, können sie auch unmittelbar in das Substratmaterial des zu sichernden Gegenstands eingelagert werden, also in Papier und Polymermaterialien, beispielsweise bei der Herstellung von Wertdokumenten, wie Banknoten, Ausweisen und Chipkarten oder von Sicherheitsetiketten.

[0028] Selbstverständlich können die Sicherheitselemente und insbesondere die Substanz, deren thermisches Abkling- oder Spektralverhalten analysiert wird, weitere Echtheitsmerkmale aufweisen, beispielsweise Lumineszenzeigenschaften, und/oder magnetische und/oder elektrische Eigenschaften, die separat erfasst und ausgewertet werden. Es ist auch möglich, einem Sicherheitselement außer der für die thermische Emission verantwortlichen Substanz weitere Stoffe beizugeben oder unterzumischen, die die oben genannten maschinell prüfbaren Eigenschaften aufweisen. Ebenso können zur Erzeugung einer charakteristischen thermischen Emission auch mehrere unterschiedliche Substanzen gemischt werden.

#### Beispiel 1

[0029] Submp ZnO:Al-Partikel mit einer mittleren linearen Dimension von etwa 200 nm werden in eine Offsetdruck-Farbe eingebracht und wiederum auf ein Papiersubstrat aufgedruckt. Der Aufdruck ist transpa-

rent. Die Anregung der Partikel erfolgt in diesem Falle mittels eines Mikrowellengenerators bei 2 MHz. Das thermische Emissionsspektrum wird anschließend mittels einer InSb-Photodiode im IR-Bereich zwischen 2 µm und 5 µm gemessen. Durch Variation der Dotieratomkonzentration zwischen 0 Mol-Prozent und 6 Mol-Prozent ergeben sich thermische Emissionsspektren, deren zeitabhängiges Verhalten unterschiedlich ist, d.h. die ein unterschiedliches Abklingverhalten aufweisen.

#### Beispiel 2

[0030] Nanoskaliges Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer mittleren linearen Dimension von etwa 10 nm wird in Siebdruckfarbe eingebracht und auf ein Polycarbonatsubstrat gedruckt. Die Nanopartikel werden mit einer Laserdiode bei 660 nm angeregt. Gemessen wird das zeitabhängige thermische Emissionsspektrum, d.h. das Abklingverhalten der integral gemessenen Intensität des thermischen Emissionsspektrums für unterschiedliche Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen. In diesem Falle ist die Druckfarbe rot-bräunlich. Die Relaxationszeit der Nanopartikel liegt im Millisekundenbereich und ist kleiner als die von kommerziell erhältlichem, mikroskaligem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das eine Relaxationszeit im Sekundenbereich besitzt.

#### Beispiel 3

[0031] Nanoskalige Goldkolloide mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von etwa 5 nm werden in eine Offsetdruckfarbe eingebracht und auf Papier gedruckt. Die Druckfarbe ist rot. Die Partikel werden durch eine Laserdiode bei 550 nm angeregt. Die Intensität der Emissionsstrahlung wird gemessen. Die Relaxationszeit ist im Bereich von einigen Mikrosekunden.

#### Beispiel 4

[0032] Als organischer Farbstoff wird Indigo im Ink-Jet-Verfahren auf ein Glas gedruckt. Der Aufdruck hat eine bläuliche Farbe. Die thermische Relaxationszeit wird anhand der emittierten Strahlung bestimmt und hat Werte im Mikrosekundenbereich.

[0033] Nachfolgend wird die Funktion und Wirkungsweise der Erfindung durch in den Figuren dargestellte Beispiele veranschaulicht. Es zeigen:

[0034] Fig. 1 ein Wertdokument mit einem Sicherheitselement zur Überprüfung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren,

[0035] Fig. 2 eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens.

[0036] In Fig. 1 ist eine Wertdokument 1 dargestellt, das zur Überprüfung seiner Echtheit mit einem Sicherheitselement 2 ausgestattet ist. Bei dem Wertdokument kann es sich beispielsweise um eine Banknote, einen Gutschein, eine Pfandmarke oder einen Scheckvordruck handeln. Im Bereich des Sicher-

heitselements 2 ist das Werdokument 1 an seiner Oberfläche oder in seinem Volumen mit einer Substanz versehen worden, die durch elektromagnetische Strahlung angeregt, d. h. erwärmt werden kann. Die daraufhin von der Substanz bzw. dem Sicherheitselement emittierte charakteristische thermische Strahlung wird zur Echtheitsbestimmung des Dokuments herangezogen. Die Aufbringung der emittierenden Substanz kann beispielsweise mit einem Druckverfahren erfolgen. Es ist aber auch möglich, die anregbare Substanz zusammen mit einer Oberflächenbeschichtung aufzubringen oder sie zunächst in ein Etikett, ein Transferelement, ein Siegel oder eine Banderole einzubringen und dieses anschließend mit einem Werdokument oder sonstigen zu schützenden Gegenstand zu verbinden.

[0037] In Fig. 2 ist eine mögliche Anordnung zur Überprüfung eines Sicherheitselements 2 skizziert, das mit einem zu schützenden Gegenstand 3 verbunden ist. Der Bereich des Sicherheitselements 2 wird mit der Emission einer Strahlungsquelle 4 beaufschlagt. Als Strahlungsquellen kommen vorzugsweise Laser, Laserdioden und Mikrowellengeneratoren infrage. Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise nicht kontinuierlich, sondern gepulst. Die in das Sicherheitselement 2 eingearbeitete Substanz absorbiert Energie aus der Bestrahlung und erwärmt sich dadurch. Die daraufhin emittierte thermische Strahlung wird von einem Empfänger 5 aufgenommen und die vom Empfänger erzeugten Signale mit einer Messelektronik 6 weiterverarbeitet. Der Empfänger 5 besteht vorzugsweise aus einer Fotodiode oder einem geeigneten Spektrometer. Gegebenenfalls können dem Empfänger 5 geeignete Filter vorgeschaltet werden, um die auszuwertende Strahlung auf ausgewählte Spektralbereiche zu beschränken. Die Messelektronik 6 umfasst vorzugsweise einen Look-in-Verstärker, mit dem nur die Signalanteile verstärkt werden, die die gleiche Frequenz aufweisen, mit der auch die Strahlungsquelle 4 betrieben bzw. gepulst wird. Eine nachgeordnete Auswerteelektronik 7 ermöglicht beispielsweise den Vergleich mit vorgegebenen Referenzspektren oder eine Bestimmung der charakteristischen Abklingzeit der gemessenen Signale.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Prüfung eines Echtheitsmerkmals (2), welches mit einem Gegenstand (1, 3) zu Sicherungszwecken verbunden ist, wobei das Echtheitsmerkmal (2) eine Substanz aufweist, umfassend die folgenden Schritte:

- Bestrahlen des Echtheitsmerkmals (2) mit einer elektromagnetischen Strahlung in einem Wellenlängenbereich, für den die Substanz eine ausgeprägte Absorption besitzt, derart, dass eine thermische Emissionsstrahlung der Substanz angeregt wird,
- Erfassen der thermischen Emissionsstrahlung und,
- Ermitteln und Auswerten des Emissionsspektrums

oder des Abklingverhaltens der durch das Bestrahlen angeregten thermischen Emissionsstrahlung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das ermittelte Emissionsspektrum mit einem Referenzspektrum verglichen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Substanz im IR-Bereich ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum besitzt.

4. Verfahren nach der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Substanz aus Partikeln mit linearer Dimension < 1 µm besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Substanz aus nanoskaligen Partikeln mit linearer Dimension < 100 nm besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Substanz im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent und weitgehend farblos ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Substanz ein dotierter Halbleiter ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Substanz ein Metalloxid ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Substanz ein Edelmetall ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Anregungsstrahlung im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Anregungsstrahlung im Mikrowellenbereich, UV-Bereich oder insbesondere im IR-Bereich liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Ermittlung der Emissionsstrahlung nach Beenden des Bestrahlens erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Anregungsstrahlung gepulst wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Abklingverhalten des thermischen Emissionsspektrums ausgewertet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Erfassen der Emissionsstrahlung über eine Distanz > 1 cm erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Erfassen der Emissionsstrahlung bei Umgebungslicht erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

16, wobei die Auswertung der thermischen Emissionsstrahlung unter Anwendung der Lock-In-Technik erfolgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei zusätzlich die Lumineszenz, die elektrische Leitfähigkeit oder die magnetischen Eigenschaften des Echtheitsmerkmals ermittelt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei ein Wertdokument, ein Siegel, eine Pfandmarke, ein Sicherheitsetikett oder sonstiges hochwertiges Gut geprüft wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY

FIG.1

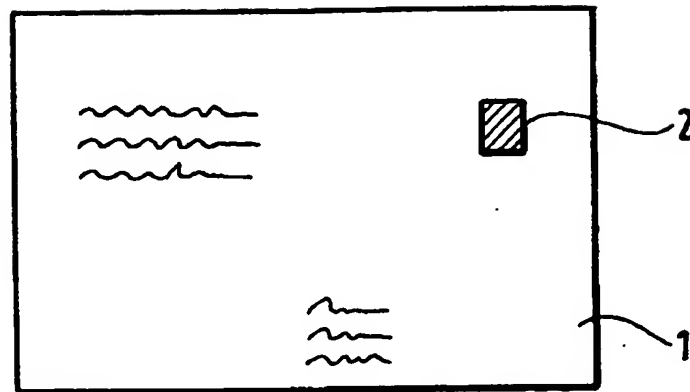
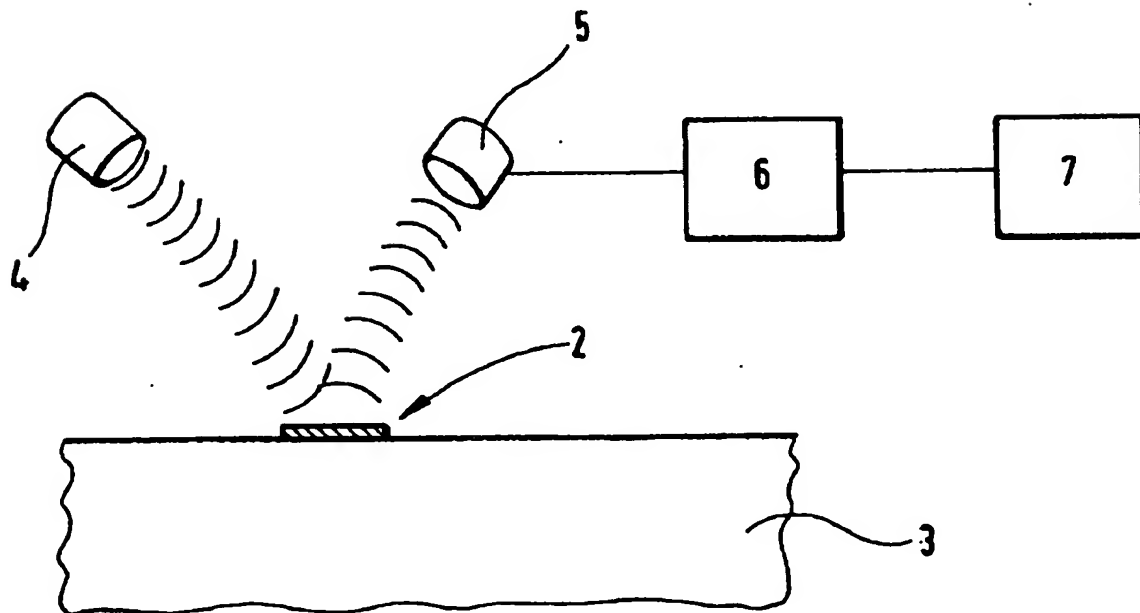


FIG.2



**Patent number:** DE10248870  
**Publication date:** 2004-04-29  
**Inventor:** SAENGER DIRK (DE)  
**Applicant:** GIESECKE & DEVRIENT GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** G07D7/00  
- **european:** G07D7/12C  
**Application number:** DE20021048870 20021018  
**Priority number(s):** DE20021048870 20021018

#### Abstract of DE10248870

Method for testing an authenticity marking (2) that is attached to an object (1) for security purposes, whereby the marking includes a chemical compound. According to the method the marking is irradiated with electromagnetic radiation of a suitable wavelength. If the correct material is present then thermal excitation takes place and the marking emits thermal radiation which can be detected and evaluated.

#### Description of DE10248870

**[0001]** The invention is concerned with a process for testing an authenticity marking which is attached to an object for security purposes

**[0002]** Various goods needed for day to day life are equipped with authenticity elements which have characteristic features, which enable the determination of the authenticity of the security element, and thereby the differentiation of the goods from imitations or modified goods. These include, for example, all kinds of security documents, such as bank notes, cheques, passports (identity cards) credit cards, transportation tickets, and entry tickets, to name only a few. Security requirements also exist however, in connection with high value products such as CDs, books and similar products, which bear printed or stuck on security stickers either on themselves, or on their packaging.

**[0003]** A further area of application is that of pledge markings, for example in containers for drinks such as cans. The **Pfandhöhe**, der **Pfandschuldner** or other information can be concealed in the pledge mark recognition, so that the unequivocal identification of the pledge mark, including its authenticity determination is of significance for any one who accepts the pledge mark and exchanges against the pledge.

**[0004]** Various measures have already been proposed for security and identification of objects. For example, it is generally known that a security element can be equipped with luminescent substances, which either phosphoresce, i.e. glow in the dark, or fluoresce, i.e. emit radiation of a different wave length when irradiated with a stimulatory radiation of a certain wave length. The spectrum of the emission radiation is dependent upon the spectrum of the stimulatory radiation can thereby serve as an authenticity criterion.

**[0005]** A further example of a security feature is the printing of a sub-stratum with an invisible marking, by means of an ink that absorbs light only in the invisible wave length range, for example in the infra red range (EP 0 681012 A1). The marking can be identified by irradiation with IR radiation, and measurement of the absorption in the IR range. Mixtures of various materials are suitable as invisible ink, among others, those which contain ground indium – zinc mixed oxide particles. The average particle diameter of the mixture is between 0,01 und 2 [µm], in particular 0,1 to 0,5 [µm].



**[0006]** Particles in the nano-metric range, the so called nano particles however also have special optical properties, in particular if the nano particles are specially oriented. In this manner WO 00/18591 describes how visually perceptible effects can be achieved with nano particles that absorb or disperse light. In case of gold particles, for example, there is a colour shift in case of observation in light that falls upon the object, or light that penetrates the object or under observation in mirrored reflections and diffused reflections.. The nano particles can be transferred in a polymer layer as an outer layer, on to security documents such as bank notes and other security papers. Similar effects can also be achieved with nano particles obtained from luminescent substances.

**[0007]** Another completely different method for determination of authenticity is proposed in WO 95/06778. In this case a metal or metal alloy in the form of wire, in particular in the form of a wire grid, is embedded into a security paper. The security paper is heated to an exact temperature by means of a microwave system or an alternative, suitable source of heat. Finally, a heat image is recorded by means of an IR camera or other suitable IR sensors. The material and temperature specific heat image is then compared to a stored reference heat image.

**[0008]** There are countless other measures for the testing of authenticity, the mention of which would explode the framework here.

**[0009]** The objective of the present invention is to propose yet another process for testing of authenticity markings.

**[0010]** This objective is achieved by means of a process with the characteristics of the independent patent claims. In the claims that are dependent upon these, advantageous executions and further development of the invention are given.

**[0011]** Accordingly, an organic or preferably an inorganic substance is used for authenticity testing, which emits thermal radiation when exposed to a suitable stimulatory radiation. The thermal emission radiation is determined and evaluated and forms a kind of "Fingerprint" for the concerned substance.

**[0012]** The stimulatory radiations serves the purpose of warming up the substance, so that it changes its thermal emission spectrum as a reaction. Therefore, the stimulatory radiation selected is preferably a type of radiation for which the substance has a special absorption capacity. The choice of the stimulatory radiation and the choice of the substance are consequently caused mutually. After stimulation has taken place, the substance cools down by means of the emission of the thermal radiation and by means of heat conduction into the surrounding area. By this means, the intensity of the radiation emitted reduces with time.

**[0013]** Thermal emission radiation, in case of low to average temperatures is in the medium to far infra red range, so that the determination and analysis of the emission radiation can be planned in this range of wave lengths. Thermal radiation is exactly like the radiation of visible and invisible light, an electromagnetic radiation. In the infra red range therefore, emitted thermal radiation and reflected light radiation can overlap. Therefore, in connection with the present invention, the use of substances which have a distinctive absorption maximum in the IR range are preferred, and in can case, absorb as completely as possible in the analysed thermal emission range of wave length.

**[0014]** In case however, the substance in the analysed thermal emission range of wave length is at least partially reflective, and in case the testing takes place under simultaneous exposure to IR radiation, for example, since IR radiation is used as the stimulatory radiation or since ambient light is measured, the time difference in the reflected or emitted IR radiation that leaves the object before the stimulation and after the stimulation can be determined, in order to obtain from it, the thermal emission radiation.

**[0015]** According to one of the first executions of the invention, the spectral composition of the emitted radiation is determined. Its spectrum can for example, be tested for compliance with stored reference emission spectra. It is also possible to determine the changes in the time frame of the emission spectrum. According to a second execution of the invention, the intensity of the emitted thermal radiation in a predetermined range of wave length is measured and the fade out behaviour or the relaxation time are used as criteria for differentiation and identification.

**[0016]** Conventional photodiodes, for example those based on PbS, InAs or InSb, are suitable as IR detectors for the measurement of the emitted radiation. The method according to invention is therefore not an image generating process, in case of which the location dependence of an emission is determined.

**[0017]** A special advantage of the invention lies in the fact that the authenticity testing can take place even at a distance of  $> 1$  cm. The test procedure is for example particularly suitable therefore for the collection of pledge marks, which are firmly connected with the goods to be secured, e.g. the cans or bottles, and not always led past the IR detector at the same distance. Since the "fingerprint" of the thermal emission radiation does not change with the measuring distance

**[0018]** A further advantage of the invention lies in the fact that the examination can take place even in presence from outside light. The range of application of the procedure is thereby almost unlimited. The test procedure according to the invention can therefore take place for example even without further equipment in the check out areas of the retail trade.

**[0019]** An optically transparent substance is preferably used, so that it is not noticeable as an authenticity characteristic. With such a substance invisible, machine-readable information can be represented, e.g. information in the form of an invisible bar code for individual product identification. The stimulation radiation for such substances lies accordingly in the invisible wavelength coverage. Optically transparent absorber substances with absorption maxima within the IR range, UV range or microwave range are therefore particularly suitable for use. Particularly suitable substances are semiconductors and metallic oxides for example enriched semiconductors and metal oxides.

**[0020]** Apart from the metallic oxides already mentioned as proofing substances, precious metals are also preferentially used, because these materials are characterized by a particularly strong stability against environmental influences, in particular by their stability against light, temperature and chemical stability. Among the precious metals gold and silver colloids are preferred.

**[0021]** Preferably the substances are in the form of particles with a size of  $< 1$  [  $\mu$  ]m. This particle size is visually no longer detectable and can be well dispersed into printing inks, lacquers and other coating materials or be introduced into plastic foils and similar surfaces. They can be imprinted therefore with all usual printing techniques on paper and plastic substrates or be integrated into plastic products, like smart cards and similar objects.

**[0022]** Particularly preferred are nano-scale particles, whose linear dimension are smaller than 100 Nm. In case of particles approaching the spherical shape, average diameters are to be understood when linear dimensions are mentioned. The linear dimension preferably lies within the range of 1 Nm to 50 Nm. Nano-scale particles differ from particles in the micrometer range both in their absorption spectrum and in their emission spectrum. In case of nano-scale particles such as n- and p- endowed semi conductors, the so-called "coulomb blockades" occur. i.e., the particles are so small that due to the mutual repulsion of the electrons no current flows. Only by the introduction of energy into the microwave range, optical range or UV range one can achieve optical conductivity for these particles, in which radiation is thus absorbed and appropriate radiation energy is taken up, due to which the particles warms up.

**[0023]** The individual absorption spectrum and thermal emission spectrum of metallic nano-particles such as n- and p- endowed semiconductor nano particles change not only with the particle size, but also with the particle concentration. For insulators and non-endowed semiconductors the absorption spectrum and thermal emission spectrum do not change with the particle concentration, but are indeed dependent on the particle size. Depending upon kind of the nano scale particles assigned in each case, both measured variables - particle concentration and particle size - can be used, But at least the influence of the particle size as an authenticity characteristic, as the thermal emission spectrum is determined, analyzed and compared if necessary with reference spectra.

**[0024]** A further characteristic consists of the fact that also the relaxation time of the nano-scale particles changes dependent on the average particle size. The smaller the linear dimension of the nano-scale is, the faster the thermal emission radiation fades away. This characteristic damping behavior represents therefore yet another usable authenticity characteristic.

**[0025]** The stimulation of the substance takes place preferably in a pulsed manner, e.g. by means of a laser diode or a "chopped" laser or microwave generator. The pulse and/or chopper frequency can be below 1 kHz or amount to up to several kHz. Then the thermal emission spectrum caused thereby is measured, in particular its damping behavior. By means of "look-in" measurement techniques and / or evaluation software, only the signal portions arising with the appropriate frequency are amplified and / or filtered. The disturbing influence of strewn and ambient light can be thus eliminated.

**[0026]** The production of nano-particles is well-known and is described, for example in C Feldmann's Preparation of Nanoscale pigment Particles, Adv. materials, 13, 2001, 1301-1303), and in addition, also in the publications DE 197 49 082 A1 and DE 198 46 096 A1 in connection with the production of printing ink, in particular Ink jet ink. These are usable with the available invention to manufacture for example safety prints.

**[0027]** Instead of mixing the particles into ink or other coating materials, they can be stored also directly into the substrate material of the article to be secured, that is, in paper and polymer materials, for example with the production of security papers, like bank notes, identification documents and smart cards or security labels.

**[0028]** Of course the security elements and in particular the substance, whose thermal fading away or spectral behavior is analyzed, can exhibit further authenticity characteristics, for example luminescence characteristics, and / or magnetic and / or electrical characteristics, which are dealt with separately and evaluated. It is also possible to add to a further security element apart from the substance responsible for the thermal emission or intermix, substances which have the machine readable characteristics mentioned above. Likewise also several different substances can be mixed for the production of a characteristic thermal emission.

### **Example 1**

**[0029]** ZnO:Al particles with an average linear dimension of approximately 200 Nm are brought into an offset printing color and imprinted again on a paper substrate. The print is transparent. The stimulation of the particles takes place in this case by means of a microwave generator with 2 MHz. The thermal emission spectrum is finally measured by means of a InSb photodiode within the IR range between 2 [  $\mu$ m] and 5 [  $\mu$ m]. By means of variation of the endowment atomic concentration between 0 mol. percent and 6 mol. Percent thermal emission spectra occur, whose time dependent behavior is different, i.e. they have a differential fade out behavior.

### **Example 2**

**[0030]** Nano-scale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with an average linear dimension of approximately 10 Nm is introduced into a silk screen printing ink and printed onto a polycarbonate substrate. The nano particles are stimulated with a laser diode at 660 Nm. The time-dependent thermal emission spectrum, i.e. the fade out behavior of the integrally measured intensity of the thermal emission spectrum for different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentrations is measured. In this case the printing ink is red brownish. The relaxation time of the nano-particles lies in the millisecond range and is smaller than that of commercially available micro scale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which has a relaxation time within the second range.

### **Example 3**

**[0031]** Nanoscale gold colloids with an average particle diameter of approximately 5 Nm are brought into an offset printing color and printed on paper. The printing ink is red. The particles are stimulated by a laser diode at 550 Nm. The intensity of the emission radiation is measured. The relaxation time is within the range of a few microseconds.

### **Beispiel 4**

**[0032]** As an organic pigment, indigo is printed on a glass by the Ink jet process. The print has a bluish color. The thermal relaxation time is determined on the basis the emitted radiation and has values within the microsecond range.

**[0033]** In the following sections the function and impact of the invention are illustrated by means of the examples represented in the figures. They show:

**[0034]** Fig. 1 a security paper with a security element for examination with the process covered by the invention

**[0035]** Fig. 2- an arrangement for carrying out the process.

**[0036]** In Fig. 1 a security paper 1 is represented, which is equipped with a security element 2 for the examination of its authenticity. In case of a security paper, one can consider a bank note, a coupon, a pledge mark or a cheque form. In the region of the security element 2 the security document 1 is provided on its surface or within its volume, with a substance, which can be stimulated or warmed up by electromagnetic radiation. The characteristic thermal radiation emitted by the substance and / or the safety member is evaluated for the authenticity control of the document. Applying the emitting substance can take place for example with a printing process. In addition, it is possible to apply the stimulation substance together with a surface coating or to first incorporate it into a label, a transfer element, a seal or a tax stamp and to connect this afterwards with a security paper or other article which is to be protected.

**[0037]** In Fig. 2 a possible arrangement for the examination of a security element 2 is sketched out. This is connected to an article 3 which is to be protected. The range of the security element 2 is subjected to the emission of a radiation source 4. Preferred sources of radiation are lasers, laser diodes and microwave generators. The irradiation takes place preferably not continuously, but in a pulsed manner. The substance worked into the security element 2 absorbs energy from the irradiation and thereby gets warmed up. The emitted thermal radiation is taken up by a receiver 5 and the signals produced by the receiver are processed with an electronic measuring device 6. The receiver 5 preferably consists of a photodiode or a suitable spectrometer. If necessary, suitable filters can be installed in the receiver 5, in order to limit the radiation which can be evaluated, to selected spectral regions. The electronic measuring device 6 preferably includes a "look in" amplifier, which amplifies only those portions of the signal, which have the same frequency, with which the radiation source 4 is also operated and / or pulsed. A subordinate

electronic evaluation device 7 enables, for example, the comparison with given reference spectra or a determination of the characteristic fade out time of the measured signals.

#### Claims of DE10248870

1. Process for testing of an authenticity characteristic (2), that is affixed to an object (1, 3) for security purposes, whereby the authenticity characteristic (2) has a substance that includes the following steps:

- Irradiation of the authenticity characteristic (2) with an electromagnetic radiation in a range of wave lengths for which the substance has a distinctive absorption capacity, in such a manner that a thermal emission radiation is stimulated in the substance
- Recording the thermal emission radiation and,
- Determining and evaluating the emission spectrum or the fade-out behaviour of the emission radiation caused by the irradiation.

2. Process according to claim 1, whereby the emission spectrum determined is compared with a reference spectrum.

3. Process according to claim 1 or 2, whereby the substance has a distinctive absorption maximum in the infra red region

4. Process according to claims 1 to 3 whereby the substance consists of particles with linear dimensions  $< 1 \text{ [}\mu\text{]}m$ .

5. Process according to claim 4, whereby the substance consists of nano-scale particles with linear dimensions  $< 100 \text{ nm}$ .

6. Process according to any of the claims 1 to 5, whereby the substance in the visible range of wave lengths is transparent and virtually colorless.

7. Process according to any of the claims 1 to 6, whereby the substance is an endowed semi conductor.

8. Process according to any of the claims 1 to 7, whereby the substance is a metal oxide.

9. Process according to any of the claims 1 to 5, whereby the substance is a precious metal.

10. Process according to any of the claims 1 to 9, whereby the stimulatory radiation does not lie within the visible range of wavelengths.

11. Process according to any of the claim10, whereby the stimulatory radiation lies within the range of micro wavelengths, UV-Region, or in particular, the IR region.

12. Process according to any of the claims 1 to 11, whereby the determination of the emission radiation takes place after the ending of the irradiation.

13. Process according to any of the claims 1 to 12, whereby the stimulatory radiation is applied in a pulsed manner.

14. Process according to any of the claims 1 to 13, whereby the fade-out behaviour of the thermal emission spectrum is evaluated.

15. Process according to any of the claims 1 to 14, whereby the recording of the emission radiation takes place over a distance of  $> 1$  cm.

16. Process according to any of the claims 1 to 15, whereby the recording of the emission radiation takes place under ambient lighting conditions.

17. Process according to any of the claims 1 to 16, whereby the evaluation of the thermal emission takes place by using the Look In Technique.

18. Process according to any of the claims 1 to 17, whereby the luminescence, the electrical conductivity, or the magnetic properties of the authenticity characteristic are additionally determined.

19. Process according to any of the claims 1 to 18, whereby a security paper, a seal or an authenticity mark, a security sticker or other high-value goods are checked.

One page of drawings follows.